

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034515

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.CI.

C01B 31/02
B01J 19/08
B82B 3/00
D01F 9/127

(21)Application number : 2001-219202

(71)Applicant : NORITAKE ITRON CORP

(22)Date of filing : 19.07.2001

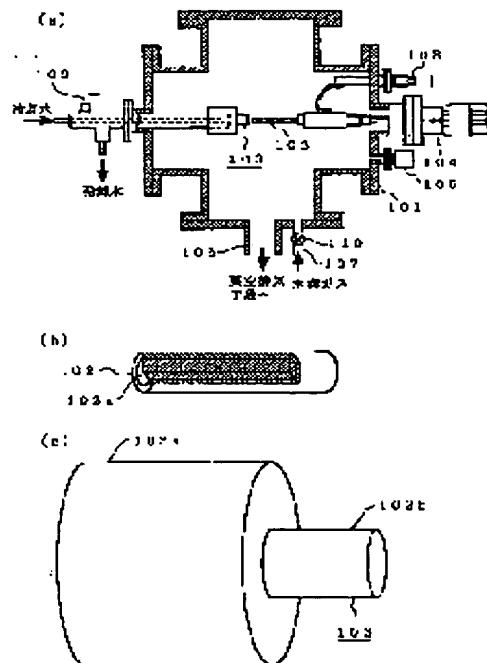
(72)Inventor : SAITO YAHACHI
NAKAHIRA KIKO
KAMIMURA SASHIRO
NAGAMEGURI TAKESHI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING DOUBLE-LAYER CARBON NANOTUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively and easily manufacture double-layer carbon nanotubes.

SOLUTION: In a carbon rod, a hole in the length direction is made and a mixed powder 102a, which contains one or more kinds of elements selected from among iron, nickel, or cobalt, and sulfur and carbon, is filled into the hole to form a carbon electrode 102 on the anode side. The carbon electrode 102 and a carbon electrode 103 on the cathode side are arranged in a closed container 101. The closed container 101 is evacuated to a vacuum and hydrogen gas is introduced to obtain a prescribed pressure, and arc discharge is generated between these electrodes, and so the carbon electrode 102 on the anode side is evaporated and condensed in the closed container 101.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.02.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-34515

(P2003-34515A)

(43)公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51)Int.Cl.⁷
C 01 B 31/02
B 01 J 19/08
B 82 B 3/00
D 01 F 9/127

識別記号
101

F I
C 01 B 31/02
B 01 J 19/08
B 82 B 3/00
D 01 F 9/127

テマコード(参考)
101 F 4G046
J 4G075
4L037

審査請求 未請求 請求項の数4 ○L (全8頁)

(21)出願番号 特願2001-219202(P2001-219202)

(22)出願日 平成13年7月19日(2001.7.19)

(71)出願人 000117940
ノリタケ伊勢電子株式会社
三重県伊勢市上野町字和田700番地

(72)発明者 斎藤 弥八
三重県津市河辺町3012番地の3

(72)発明者 中平 貴工
岐阜県岐阜市東鶴4丁目27番地

(72)発明者 上村 佐四郎
三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
電子工業株式会社内

(74)代理人 100064621
弁理士 山川 政樹

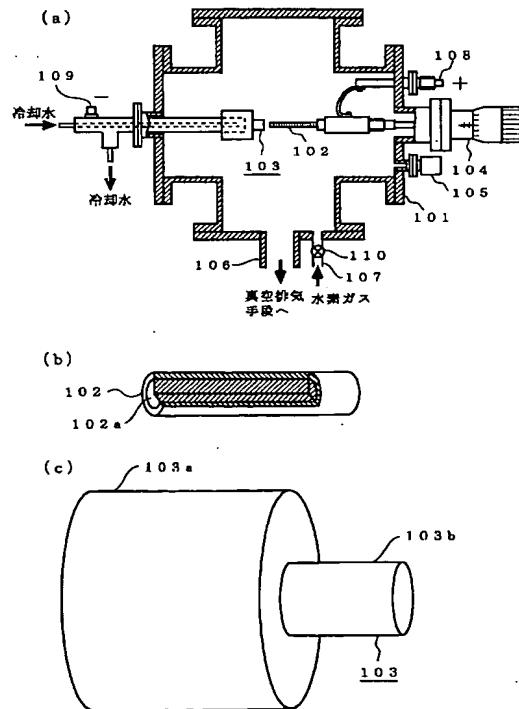
最終頁に続く

(54)【発明の名称】二層カーボンナノチューブの製造方法

(57)【要約】

【課題】二層カーボンナノチューブを簡単に効率よく
製造する。

【解決手段】炭素棒に長さ方向の穴を設け、この穴に
鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも
1つの元素と硫黄と炭素とを含む混合粉末102aを詰
めて形成した陽極側の炭素電極102と陰極側の炭素電
極103とを密閉容器101中に配置し、密閉容器101
を真空に排気した後、水素ガスを導入して所定圧力と
し、これらの電極間にアーク放電を発生させ、陽極側の
炭素電極102を蒸発させて密閉容器101内で凝縮さ
せる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒状のグラファイト層が2つ入れ子状に配置された同軸二層構造を有する二層カーボンナノチューブの製造方法であって、

鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素と硫黄と炭素とを水素ガス雰囲気中で蒸発させた後、気相で凝縮させることを特徴とする二層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 円筒状のグラファイト層が2つ入れ子状に配置された同軸二層構造を有する二層カーボンナノチューブの製造方法であって、

密閉容器中に、炭素からなる陰極と、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素と硫黄と炭素とからなる陽極とを配置し、前記密閉容器を真空中に排気した後、水素ガスを導入して所定圧力とし、これらの電極間にアーク放電を発生させ、前記陽極を蒸発させて前記密閉容器内で凝縮させることを特徴とする二層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 アーク放電中、前記陰極を冷却することを特徴とする請求項2記載の二層カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 前記密閉容器内の水素ガス圧力を6 kPa以上40 kPa以下とすることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の二層カーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、円筒状のグラファイト層が2つ入れ子状に配置された同軸二層構造を有する二層カーボンナノチューブの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 FED (Field Emission Display) や蛍光表示管などの蛍光表示装置の電子放出源として、カーボンナノチューブを用いた電界放出型電子放出源が注目されている。カーボンナノチューブには、グラファイトの単層が円筒状に閉じ、かつ円筒の先端部に五員環が形成された構造を有する単層カーボンナノチューブと、複数のグラファイトの層が入れ子構造的に積層し、それぞれのグラファイト層が円筒状に閉じた同軸多層構造の多層カーボンナノチューブがある。

【0003】 蛍光表示装置の電子放出源として用いた場合、単層カーボンナノチューブには、多層カーボンナノチューブに比べて低い印加電圧で発光させることができると、電圧を一定にしたまま電流値を観察すると電流値が初期値の数パーセントまで連続的に減少する経時変化を示すという問題がある。一方、多層カーボンナノチューブには、電流値は初期値から数10パーセント減少する初期減少期間を過ぎると一定値を保ち安定するが、同じ電流値を得るのに単層カーボンナノチューブより高い電圧を必要とするという問題がある。

【0004】 そこで、本願発明者らは、多層カーボンナノチューブより電界電子放出特性が良好で、かつ単層カーボンナノチューブより安定で長寿命な電子放出源となる可能性を有するものとして、円筒状のグラファイト層が2つ入れ子状に配置された同軸二層構造を有する二層カーボンナノチューブに着目し、その製造方法について検討を行った。従来、二層カーボンナノチューブの製造方法として、C₆₀などのフーラレンが内部に詰まつた単層カーボンナノチューブであるピーポッド (pea pods) を900～1200°Cで熱処理する方法と、ヘリウムガス中でアーク放電により炭素と硫化コバルト (CoS) を同時に蒸発させたときに得られる媒から取り出す方法が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ピーポッドを熱処理する方法では、まずピーポッドを製造する必要があるとともに、高温による熱処理が必要となるため、生産に要する時間やコストがかかるという問題があった。また、炭素と硫化コバルトを蒸発させる方法では、得られるカーボンナノチューブのほとんどが単層であり、二層カーボンナノチューブはごく少量しか得られず、生産性が非常に低いという問題があった。この発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、二層カーボンナノチューブを簡単に効率よく製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上述した課題を解決するために、この発明の二層カーボンナノチューブの製造方法は、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素と硫黄と炭素とを水素ガス雰囲気中で蒸発させた後、気相で凝縮させることによって特徴づけられる。この二層カーボンナノチューブの製造方法の一構成例は、密閉容器中に、炭素からなる陰極と、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素と硫黄と炭素とからなる陽極とを配置し、密閉容器を真空中に排気した後、水素ガスを導入して所定圧力とし、これらの電極間にアーク放電を発生させ、陽極を蒸発させて密閉容器内で凝縮させる。この場合、アーク放電中、陰極を冷却することが望ましい。また、密閉容器内の水素ガス圧力を6 kPa以上40 kPa以下とすることが望ましい。

【0007】 陽極の一構成例は、炭素棒に長さ方向の穴を設け、この穴に鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素の硫化物と炭素とを混合した混合粉末を詰め込み作製する。また、混合粉末として、鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選択した1つの元素の硫化物と、この群に含まれる少なくとも1つの他の元素と、炭素とを混合した混合粉末や、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素又はこの元素の酸化物と、硫黄と、炭素とを混合し

た混合粉末を用いることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、図を参照してこの発明の実施の形態を説明する。はじめに、この発明の実施の形態における二層カーボンナノチューブの製造装置に関して説明する。ここで、図1は、二層カーボンナノチューブの製造装置の構成を示す構成図であり、(a)は製造装置全体、(b)は陽極、(c)は陰極を示す。この製造装置は、図1(a)に示すように、密閉容器101を備え、この中に陽極側の炭素電極102と陰極側の炭素電極103とが対向して配置されている。

【0009】陽極側の炭素電極102は、直径6mm、長さ50mmの炭素棒(人工黒鉛)であり、図1(b)に示すように、長さ方向に直径4mm、深さ40mmの穴が設けられ、この穴に鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素の硫化物からなる粉末と炭素粉末を混合した混合粉末102aが詰め込まれている。この炭素電極102は、密閉容器101に配置された直線運動を可能とする微動機構(電極移動手段)104に取り付けられ、対向する陰極側の炭素電極103との間隔を調整可能に構成されている。また、陽極側の炭素電極102は、密閉容器101に取り付けられた正(+)側電流導入端子108を介してアーク電源(図示せず)の正側出力端子に接続されている。

【0010】陰極側の炭素電極103は、図1(c)に示すように、陰極下部103aと呼ぶ直径30mmの領域と、陰極上部103bと呼ぶ直径10mmの領域とから構成された高純度炭素の丸棒である。この炭素電極103は、密閉容器101に取り付けられた負(-)側電流導入端子109に固定されており、この電流導入端子109を介してアーク電源(図示せず)の負側出力端子に接続されている。この負(-)側電流導入端子109は、陰極側の炭素電極103を冷却するため、この炭素電極103へ通電を行う銅製の導通部の内側を冷却水が流れるように構成されており、この導通部が炭素電極103の陰極下部103aに設けられた取付け穴にはめ込まれている。

【0011】密閉容器101は排気管106を備え、図示していないが、排気管106は真空排気手段に連通している。そして、この真空排気手段により、密閉容器101内が真空排気できるように構成されている。また、密閉容器101には、流量調整弁110が取り付けられたガス導入管107が接続されており、真空排気されている密閉容器101内に、所定の流量で水素ガスを導入できるように構成されている。また、密閉容器101には容器内の圧力を測定する圧力センサ105が取り付けられている。

【0012】次に、上述した製造装置を用いた二層カーボンナノチューブの製造方法について説明する。まず、密閉容器101内を真空排気手段により1Pa程度の真

空に排気する。次いで、ガス導入管107より水素ガスを導入し、圧力センサ105で圧力を監視しながら流量調整弁110で水素ガスの流量を調整して密閉容器101内の圧力が所定の値となるようにする。この場合、水素ガス圧力を40kPaとしたが、水素ガス圧力は40kPaに限られるものではなく、6kPa以上40kPa以下であれば同様に二層カーボンナノチューブの生成が可能である。

【0013】次に、陰極側の炭素電極103が取り付けられた電流導入端子109に冷却水を流すとともに、微動機構104を用いて陽極側の炭素電極102を移動させ、陰極側の炭素電極103との間隔を所定の値に調整する。このあと、アーク電源より直流電圧を印加し、陽極側の炭素電極102と陰極側の炭素電極103との間に50Aの電流を流すことにより直流アーク放電を生じさせる。これにより、陽極側の炭素電極102が先端から蒸発を始め、徐々にこの炭素電極102の長さが短くなっていく。一方、この蒸発した炭素が気相中で凝縮し再結晶化することにより、陰極上部103bの先端に堆積物柱120が形成され、陽極方向に向かって柱状に成長していくとともに、陰極下部103aや密閉容器101の内壁に煤が付着する。

【0014】アーク放電中は、堆積物柱120と陽極側の炭素電極102との間を常に一定に保つように、堆積物柱120の成長とともに微動機構104により陽極側の炭素電極102を移動させていく。この場合、電極間隔は、0.5~2.0mmとすることが望ましい。これは、電極間隔が0.5mm未満では堆積物柱120が陽極側の炭素電極102と接触する可能性があるためであり、2.0mmより大きいと放電が不安定になるためである。

【0015】アーク放電を所定時間行った後、放電と水素ガスの導入を止め、密閉容器101内を真空排気した後、大気に開放する。ここでは、10分間のアーク放電を行う。放電後には、図2に示すように、陰極上部103bの先端に堆積物柱120が形成されており、陰極下部103aと密閉容器101の内壁には煤が付着している。ここで、陰極下部103aに付着した煤を陰極下部煤121と呼び、密閉容器101の蓋や内壁に付着した煤をチャンバー煤122と呼ぶ。なお、堆積物柱120内に形成されるカーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブであり、単層カーボンナノチューブや二層カーボンナノチューブは形成されない。

【0016】以上の方針により得た、陰極下部煤121とチャンバー煤122を個別に回収し、それぞれ透過型電子顕微鏡(以後、TEMと記す)で観察したところ、陰極下部煤121やチャンバー煤122は、粒子状や塊状の炭素と、フラーんと、単層や二層のカーボンナノチューブとからなることが判明した。ここで、陽極に硫化鉄(FeS)と硫化ニッケル(NiS)と硫化コバル

ト (CoS) と炭素 (C) が重量比で 1 : 1 : 1 : 15 の割合で含まれる混合粉末 102a を用いて生成したチャンバー煤 122 の TEM 像を図 3 と図 4 に示す。図 4 は、図 3 の白い囲み部分の拡大像である。図 4 から生成されたカーボンナノチューブが二層のチューブとなっていることがわかる。この二層カーボンナノチューブの外側の層と内側の層の間隔は、グラファイトの層間距離より広く、約 0.4 nm である。

【0017】次に、混合粉末 102a の種類を変えてアーク放電を行ったときのカーボンナノチューブの収率を図 5 に示す。カーボンナノチューブの収率とは、煤中の全炭素に占めるカーボンナノチューブを構成する炭素の割合のことであり、収率が高いほどカーボンナノチューブの生成効率がよいことを示す。図 5において、収率は、High、Medium、Low、Very Low で示し、High は 15% 以上 25% 未満、Medium は 5% 以上 15% 未満、Low は 1% 以上 5% 未満、Very Low は 1% 未満である。

【0018】図 5 に示すように、硫化鉄 (FeS) と硫化ニッケル (NiS) と硫化コバルト (CoS) と炭素 (C) が重量比で 1 : 1 : 1 : 15 の割合で含まれる混合粉末を用いた場合、チャンバー煤と陰極下部煤の収率はそれぞれ High であった。硫化鉄と硫化ニッケルと炭素が重量比で 1 : 1 : 10 の割合で含まれる混合粉末を用いた場合、チャンバー煤の収率は Medium であり、陰極下部煤の収率は Low であった。硫化鉄と硫化コバルトと炭素が重量比で 1 : 1 : 10 の割合で含まれる混合粉末を用いた場合、チャンバー煤と陰極下部煤の収率はそれぞれ Medium であった。硫化ニッケルと硫化コバルトと炭素が重量比で 1 : 1 : 10 の割合で含まれる混合粉末を用いた場合、チャンバー煤と陰極下部煤の収率はそれぞれ Low であった。

【0019】また、硫化鉄と炭素が重量比で 1 : 5 の割合で含まれる混合粉末を用いた場合、チャンバー煤の収率は Medium であり、陰極下部煤の収率は Low であった。硫化ニッケルと炭素が重量比で 1 : 5 の割合で含まれる混合粉末を用いた場合、チャンバー煤の収率は Low であり、陰極下部煤の収率は Very Low であった。硫化コバルトと炭素が重量比で 1 : 5 の割合で含まれる混合粉末を用いた場合、チャンバー煤と陰極下部煤の収率はそれぞれ Medium であった。

【0020】次に、これら煤中に含まれるカーボンナノチューブを TEM で観察して得た、単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブの直径分布の例を図 6～図 8 に示す。なお、図 6～図 8において、a は二層カーボンナノチューブを示し、b は単層カーボンナノチューブを示す。ここで、縦軸の個数は、TEM の視野内における二層カーボンナノチューブの個数と単層カーボンナノチューブの個数の相対値を示し、横軸の直径は、二層カーボンナノチューブと単層カーボンナノチューブ

の筒部の外径を示す。

【0021】図 6 は、硫化鉄と硫化ニッケルと硫化コバルトと炭素が重量比で 1 : 1 : 1 : 15 の割合で含まれる混合粉末を用いて生成した陰極下部煤に含まれる単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブの直径分布を示すグラフである。この場合、図 6 に示すように、生成されるカーボンナノチューブは、大部分が二層カーボンナノチューブであり、その直径は、2.0～6.0 nm の間に分布している。これらの二層カーボンナノチューブの平均直径は、4.1 nm である。

【0022】図 7 は、硫化鉄と硫化コバルトと炭素が重量比で 1 : 1 : 10 の割合で含まれる混合粉末を用いて生成した陰極下部煤に含まれる単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブの直径分布を示すグラフである。この場合も、図 7 に示すように、生成されるカーボンナノチューブは、大部分が二層カーボンナノチューブであり、その直径は、2.0～6.0 nm の間に分布している。これらの二層カーボンナノチューブの平均直径は、4.2 nm である。

【0023】図 8 は、硫化コバルトと炭素が重量比で 1 : 5 の割合で含まれる混合粉末を用いて生成した陰極下部煤に含まれる単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブの直径分布を示すグラフである。この場合、図 8 に示すように、生成されるカーボンナノチューブは、二層カーボンナノチューブの方が多い、その直径は、2.0～6.5 nm の間に分布している。これらの二層カーボンナノチューブの平均直径は、4.6 nm である。

【0024】この実施の形態によれば、二層カーボンナノチューブを収率よく製造することができる。特に、硫化鉄粉末と硫化ニッケル粉末と硫化コバルト粉末と炭素粉末の混合粉末からなる陽極を用いると、生成される煤中のカーボンナノチューブのほとんど全てが二層カーボンナノチューブとなるので、単層カーボンナノチューブと選別する工程が不要となる。なお、この実施の形態では、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも 1 つの元素と硫黄と炭素とからなる陽極として、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも 1 つの元素の硫化物と炭素とを混合した混合粉末を用いたが、これに限られるものでない。

【0025】例えば、鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選択した 1 つの元素の硫化物と、この群に含まれる少なくとも 1 つの他の元素と、炭素とを混合した混合粉末や、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも 1 つの元素又はこの元素の酸化物と、硫黄と、炭素とを混合した混合粉末を用いてもよい。これらを用いた陽極でアーク放電を行ったときのカーボンナノチューブの収率を図 9 に示す。図 9 において、収率は図 5 と同じく、High、Medium、Low、Very Low で示す。

【0026】図9に示すように、硫化鉄粉末とニッケル粉末とコバルト粉末と炭素粉末が重量比で1:1:1:1.5の割合で含まれる混合粉末を用いた場合、チャンバー煤と陰極下部煤の収率はそれぞれH_ig_hであった。また、酸化鉄(FeO)粉末とニッケル粉末とコバルト粉末と硫黄粉末と炭素粉末が重量比で1:1:1:2:1.5の割合で含まれる混合粉末を用いた場合、チャンバー煤と陰極下部煤の収率はそれぞれH_ig_hであった。

【0027】さらに、これらの陰極下部煤に含まれるカーボンナノチューブをTEMで観察して得た、単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブの直径分布の例を図10と図11に示す。なお、図10と図11において、aは二層カーボンナノチューブを示し、bは単層カーボンナノチューブを示す。ここで、縦軸の個数は、TEMの視野内における二層カーボンナノチューブの個数と単層カーボンナノチューブの個数の相対値を示し、横軸の直径は、二層カーボンナノチューブと単層カーボンナノチューブの筒部の外径を示す。

【0028】図10は、硫化鉄粉末とニッケル粉末とコバルト粉末と炭素粉末が重量比で1:1:1:1.5の割合で含まれる混合粉末を用いて生成した陰極下部煤に含まれる単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブの直径分布を示すグラフである。この場合、図10に示すように、生成されるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブがほぼ同量となる。ここでは、直径の小さい方が大部分単層カーボンナノチューブとなり、直径の大きな方が大部分二層カーボンナノチューブとなる。二層カーボンナノチューブの直径は、2.5~5.5nmの間に分布している。この二層カーボンナノチューブの平均直径は、4.0nmである。

【0029】図11は、酸化鉄粉末とニッケル粉末とコバルト粉末と硫黄粉末と炭素粉末が重量比で1:1:1:2:1.5の割合で含まれる混合粉末を用いて生成した陰極下部煤に含まれる単層カーボンナノチューブと二層カーボンナノチューブの直径分布を示すグラフである。この場合、図11に示すように、生成されるカーボンナノチューブは、二層カーボンナノチューブの方が多く、その直径は、2.5~7.0nmの間に分布している。この二層カーボンナノチューブの平均直径は、4.3nmである。なお、この実施の形態で説明した鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素と硫黄と炭素の比率は一例であり、これに限られるものではない。

【0030】また、この実施の形態では、陽極側の炭素電極102に長さ方向の穴を設けて、この穴に鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素と硫黄と炭素とを含む混合粉末102aを詰めるようにしたが、陽極の構成はこれに限られるものではなく、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも

1つの元素と硫黄と炭素とを含み、アーク放電によりこれらを蒸発させることのできる構成であればよい。

【0031】また、この実施の形態では、放電時間を10分としたが、陽極により長い電極を用いることにより、例えば60分程度放電させるようにしてもよい。長時間のアーク放電を行う場合、陰極の冷却は必須条件となる。これは、陰極の冷却を行わない場合、放電時間の増加に伴い生成される二層カーボンナノチューブの量が一定値に収束する現象を示すのに対し、陰極の冷却を行った場合は放電時間と生成される二層カーボンナノチューブの量が比例するためである。陰極の冷却により二層カーボンナノチューブの生成量の低下を防止できる理由は明確ではないが、最も二層カーボンナノチューブが生成しやすい放電温度が存在し、冷却を行わない場合は、陰極温度がこの温度より高温となり二層カーボンナノチューブの収率が低下するためではないかと推察される。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の二層カーボンナノチューブの製造方法によれば、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素と硫黄と炭素とを水素ガス雰囲気中で蒸発させた後、気相で凝縮させることにより、効率よく二層カーボンナノチューブを製造することができるという効果が得られる。また、密閉容器中に、炭素からなる陰極と、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択した少なくとも1つの元素と硫黄と炭素とからなる陽極とを配置し、密閉容器を真空に排気した後、水素ガスを導入して所定圧力とし、これらの電極間にアーク放電を発生させ、陽極を蒸発させて密閉容器内で凝縮させるという簡単な方法で二層カーボンナノチューブを効率よく製造することが可能である。また、アーク放電中、陰極を冷却するようにしたので、放電時間が長時間に渡るときも二層カーボンナノチューブの生成量の低下を防止でき、収率を向上する効果が得られる。また、密閉容器内の水素ガス圧力を6kPa以上40kPa以下とすることにより安定な放電が得られるので、二層カーボンナノチューブを安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施の形態における二層カーボンナノチューブの製造装置の構成を示す構成図である。

【図2】図1の放電終了後の状態を示す構成図である。

【図3】チャンバー煤のTEM像である。

【図4】図3の拡大TEM像である。

【図5】硫化物と炭素からなる混合粉末の種類とカーボンナノチューブの収率を示す説明図である。

【図6】硫化鉄と硫化ニッケルと硫化コバルトと炭素を用いて生成した陰極下部煤の単層及び二層カーボンナノチューブの直径分布を示すグラフである。

【図7】硫化鉄と硫化コバルトと炭素を用いて生成し

た陰極下部煤の単層及び二層カーボンナノチューブの直径分布を示すグラフである。

【図8】 硫化コバルトと炭素を用いて生成した陰極下部煤の単層及び二層カーボンナノチューブの直径分布を示すグラフである。

【図9】 混合粉末の他の種類とカーボンナノチューブの収率を示す説明図である。

【図10】 硫化鉄とニッケルとコバルトと炭素を用いて生成した陰極下部煤の単層及び二層カーボンナノチューブの直径分布を示すグラフである。

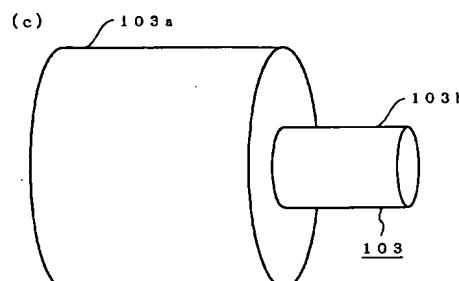
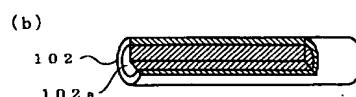
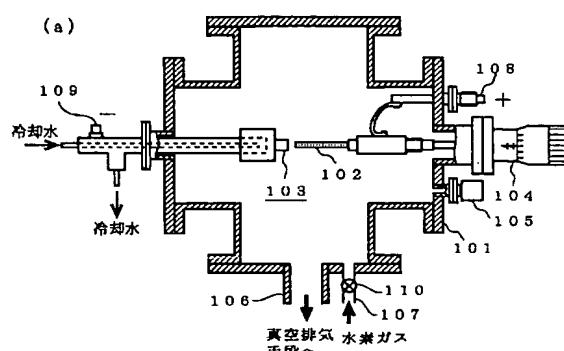
【図11】 酸化鉄とニッケルとコバルトと硫黄と炭素

を用いて生成した陰極下部煤の単層及び二層カーボンナノチューブの直径分布を示すグラフである。

【符号の説明】

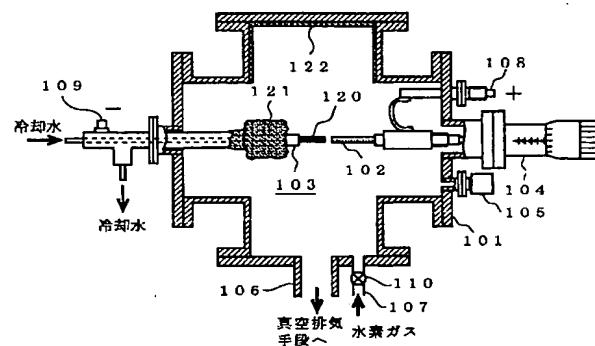
101…密閉容器、102…陽極側の炭素電極、102a…混合粉末、103…陰極側の炭素電極、103a…陰極下部、103b…陰極上部、104…微動機構（電極移動手段）、105…圧力センサ、106…排気管、107…ガス導入管、108…正（+）側電流導入端子、109…負（-）側電流導入端子、110…流量調整弁、120…堆積物柱、121…陰極下部煤、122…チャンバー煤。

【図1】

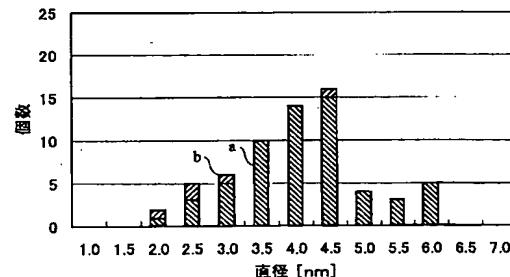


【図5】

【図2】



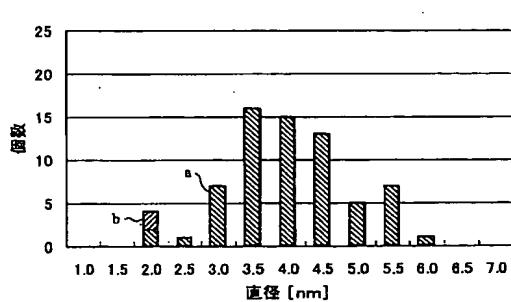
【図7】



【図6】

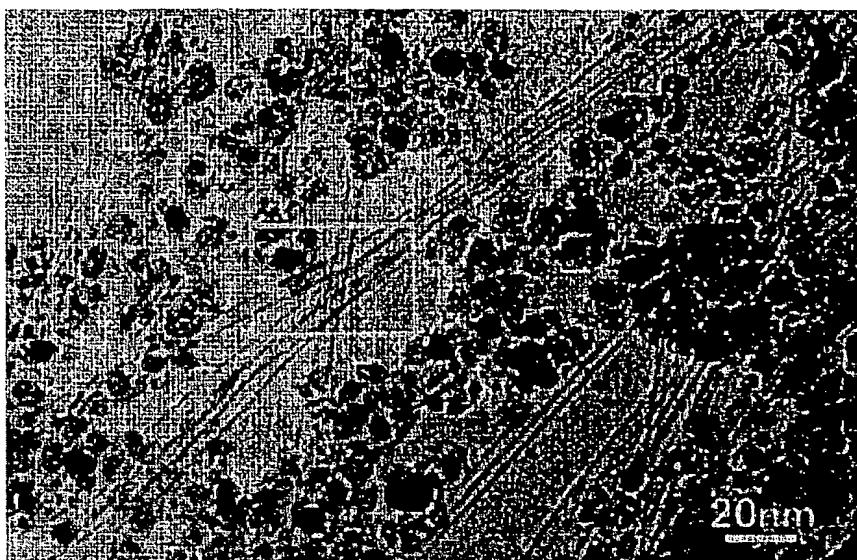
【図9】

条件	収率	
	チャンバー煤	陰極下部煤
FeS:Ni:Co:C = 1:1:1:15	High	High
FeS:Ni:C = 1:1:10	Medium	Low
FeS:Co:S:C = 1:1:10	Medium	Medium
Ni:S:Co:S:C = 1:1:10	Low	Low
FeS:C = 1:5	Medium	Low
Ni:S:C = 1:5	Low	Very Low
Co:S:C = 1:5	Medium	Medium

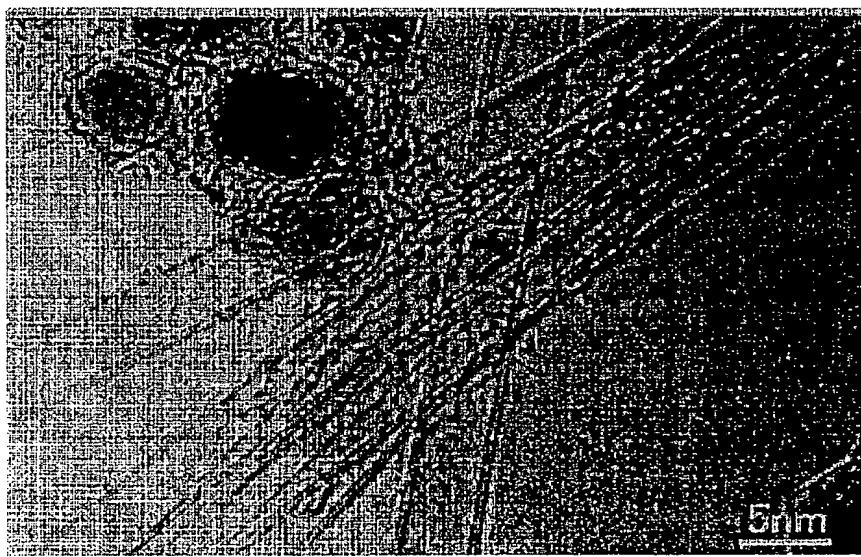


条件	収率	
	チャンバー煤	陰極下部煤
FeS:Ni:Co:C = 1:1:1:15	High	High
FeO:Ni:Co:S:C = 1:1:1:2:15	High	High

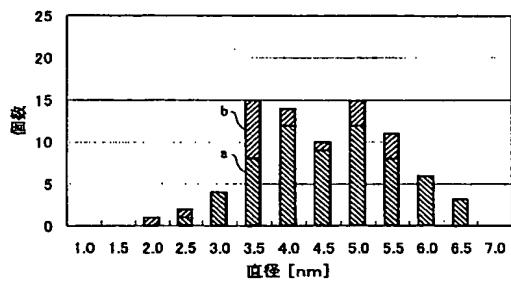
【図3】



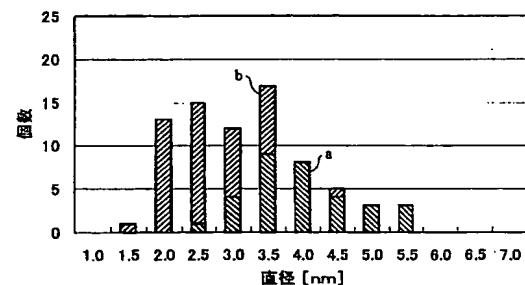
【図4】



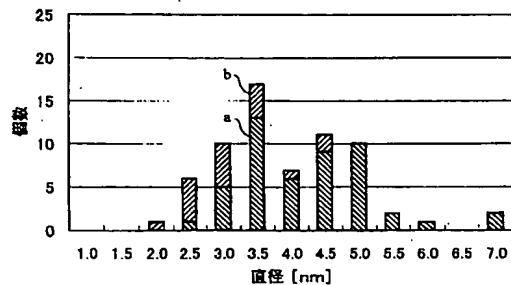
【図8】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 長廻 武志
 三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢
 電子工業株式会社内

F ターム(参考) 4G046 CA00 CC06 CC09
 4G075 AA27 BA01 BB02 BB08 BD14
 CA02 CA05 CA17 CA62 CA65
 CA66 DA02 EA05 EB27 EC21
 ED13 EE02 EE04 FB03 FC11
 4L037 CS04 CT05 FA02 FA05 FA12
 PA06 PA17 PA24 UA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.